



TITLE:

Novel Reactions and Synthetic Applications
of Carbanions Stabilized by Adjacent Sulfur
Atom(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yamamoto, Yasushi

CITATION:

Yamamoto, Yasushi. Novel Reactions and Synthetic Applications of Carbanions Stabilized
by Adjacent Sulfur Atom. 京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213882>

RIGHT:

氏 名	山 本 靖 やま もと やすし
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 505 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Novel Reactions and Synthetic Applications of Carbanions Stabilized by Adjacent Sulfur Atom (隣接するイオウ原子によって安定化された炭素陰イオンの新反応の開発とその合成的応用に関する研究)

	(主 査)	
論文調査委員	教 授 野 崎 一	教 授 松 浦 輝 男 教 授 庄 野 達 哉

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は隣接するイオウ原子によって安定化された炭素陰イオンの新反応の開発とその合成的応用に関する研究と題し、緒論および本篇6章より成っている。

第1章緒論では研究の動機とその背景ならびに成果の概要がとりまとめている。有機反応で重要な役割を演じてきた炭素陰イオンは電子吸引基の直結によって安定化されたものが多い。イオウ、リンなど周期律表第3行の元素は空の3d軌道を持ち、これに炭素陰イオンが直結していると $d\pi-p\pi$ 共役により、陰電荷を安定化する。こうした陰イオンは安定で製取しやすい上に反応性が高いので近年とみに注目されている。著者は偶然の機会にメチルスルフィニルカルバニオン (DMSO^\ominus) による縮合芳香環の求核的メチル化という新反応を発見した。この研究を中心に類似炭素陰イオンの反応の拡張や応用を計り以下の成績を挙げるに至ったものである。

第2章では、研究の端緒となった DMSO^\ominus によるメチル化反応が述べられている。芳香族炭化水素のうちアントラセン、フェナントレンは DMSO^\ominus との反応によって9-メチル化体を与える。しかし、ナフタリン、ベンゼンは反応しない。含窒素芳香族のアクリジン、キノリン、イソキノリンはそれぞれ、9-メチル体、4-メチル体、1-メチル体を与える。さらに、ナフタリン環でもシアノ基を α -位に導入し、求核的攻撃を容易にすると、2-メチル体、4-メチル体を与える。9-位を重水素化したフェナントレンを基質として、反応の前後における重水素の含有量の変化から反応機構を考察し、この反応は DMSO^\ominus の芳香環の求核的攻撃が律速で、生じた負のシグマ錯体におけるスルフェン酸陰イオンの脱離と水素陰イオンの移動が協力的に進行しメチル化体を与えると結論している。

第3章では、スルフィニルカルバニオンのかわりに、フェニルスルホニルカルバニオンを用い、縮合芳香環のアルキル化の可能性を検討している。スルホニルカルバニオンの場合にはアントラセンとアクリジンだけにメチル化が成功した。機構については、9-位を重水素化したアントラセンを用いて反応を行ない、 DMSO^\ominus の場合と同様の結論を得ている。 DMSO^\ominus の反応との大きな違いは、フェニルスルホニルカル

バニオンとアントラセンとの反応を高温で行なうとメチル化が二度くり返されてエチル化された生成物が生じるということである。そのほか芳香環に共役したカルボニル、オレフィン、アセチレン結合をもつ基質に対する反応を検討し、スルフィニルカルバニオンとの比較を行なって新反応をいくつか発見している。

第4章では、スルホニルカルバニオンの反応の拡張として、アントラセンとアクリジンの直接シクロプロピル化を検討している。フェニルシクロプロピルスルホンより得られる炭素陰イオンとアントラセンとの反応では、9-シクロプロピルアントラセンが得られた。しかし、アクリジンの場合には9-シクロプロピルアクリダンが生成する。

第5章では、 DMSO^\ominus の反応の拡張として、 α -ハロケトンとの反応を検討している。臭化フェナシルと DMSO^\ominus の反応により Kostanecki 化合物を得ており、これが1,2,3-トリベンゾイルシクロプロパンを経由して生成することをも確認している。さらに、スペクトルを各種条件下に詳しく検討し、この化合物が1,2,3-トリベンゾイルプロパンの各種互変異性体の混合物であって、その割合が測定条件に強く左右されることを結論した。

第6章の主な内容はジメチルスルホキシドで錯体化された低原子価の金属イオンと臭化フェナシルとの反応であり、フェナシルスルホキシドの光反応にも言及している。低原子価金属イオンとして Cu(I) , Cr(II) , Co(II) を用いて反応を行っており、1,2-ジベンゾイルエタン体や臭素と対イオンの交換した生成物の他に Cu(I) の場合には2,4-ジフェニルフラン、 Cr(II) , Co(II) の場合にはアセトフェノンの生成をそれぞれ認めている。フェナシルスルホキシドの光反応では一般に1,2-ジベンゾイルエタンとアセトフェノンが生成するが、塩基共存下ではジケトン体が、酸共存下ではアセトフェノンが主に生じる。さらに、この反応は C-S 結合のラジカル開裂により進行することを明らかにした。

第7章は、ビス- β -ケトスルホキシド、 $\text{MeSOCH}_2\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{-COCH}_2\text{SOMe}$ ($n=7, 8, 10$) の立体化学に関するものである。スルホキシドの立体配置が安定であるから、上記化合物は、dl 体、メソ体の存在が可能である。著者は、これら異性体の分離にはじめて成功した。また、 $n=8$ の場合について不整合成を行ない、融点の高い方がメソ、低い方が dl 体と結論している。

論文審査の結果の要旨

イオウやリン原子を直結した炭素陰イオンの反応は有機合成でますます重要視されつつある。けだしこうした陰イオンは安定で比較的製取が容易であり、しかも反応性に富んでいるので、新反応の開発に利用できるためである。

著者はイオウ原子に直結した炭素陰イオンのうち、特にスルフィニルカルバニオン、スルホニルカルバニオンをとり挙げ、広範囲にわたる独創的な研究を展開した。なかでも縮合芳香環への求核的メチル化反応を発見した業績は国際的にも評価されている。この発見を中心に、いくつかの新反応を開拓し、炭素陰イオンの化学の発展に寄与したものである。

芳香環の直接アルキル化といえば、従来 Friedel-Crafts 反応だけが知られていた。この反応は炭素陽イオンの反応であって、縮合環では反応が円滑に行かないし、電子供与性の低いピリジン環に対しては進

行しない。著者の発見したメチル化反応はジメチルスルホキシドに水素化ナトリウムを溶かして、メチルスルフィニルカルバニオン溶液を作り、これに縮合芳香環化合物を加えて加熱反応させ収率よくメチル化体を得るものである。したがって本来求核的置換反応であり、縮合芳香環において容易に、またキノリン、イソキノリン等ではピリジン環だけを選択的にメチル化できる点に特徴があり、意義がある。

さらに、この反応をスルホニルカルバニオンに拡張し、メチル化だけでなく芳香環の直接エチル化やシクロプロピル化にも成功している。

臭化フェナシルと DMSO^\ominus との反応により Kostanecki 化合物すなわち 1, 2, 3-トリベンゾイルプロペソ互変異性体の結晶を得て、各種条件下のスペクトルを詳しく検討し、ピリリウム塩構造の寄与が重要であることを見いだした。また、ジメチルスルホキシドに溶かした低原子価の金属イオンが錯体化によって強い活性を獲得し、脱ハロゲン剤、脱ハロゲン縮合剤として有用となることを見いだした。

β -ケトスルホキシドよりメチルケトン体を得るにはアルミニウム・アマルガムや亜鉛を用いる方法があるが、カルボニルが芳香環に共役した化合物ではうまく行かない。著者は光反応を用いてこの反応に成功している。さらに、ビス- β -ケトスルホキシドの dl 体、メソ体の分離に成功して配置を検討し、スルホキシドの不整合成によってこれを決定するなどスルホキシドの立体化学に寄与している。

本論文に収められたいくつかの新知見は現に活発な発展を遂げつつある炭素陰イオンの化学に寄与し、将来における応用の基礎をきずいたものといえる。学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。